

“COMPOSTOS PIRRÓLICOS PARA CÉLULAS FOTO-VOLTAICAS”

Júlia Maria Antunes Valente

**Dissertação apresentada para provas de
Mestrado em Química, ramo de
Química Avançada**

Orientação:

Professor Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral

Setembro de 2010

Universidade de Coimbra

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de tabelas.....	v
Abreviaturas.....	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
Agradecimentos	x

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Células Solares Orgânicas	1
1.2. Porfirinas	5
1.3.Meso-Tetracinamil Porfirina (H_2TCP).....	10
1.4. Objectivos	15

Capítulo 2:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Meso-Tetracinamil Porfirina (H_2TCP).....	16
--	----

2.1.1. Caracterização da(H ₂ TCP).....	17
2.1.1.1.Cromatografia de Camada fina (TLC).....	17
2.1.2. Espectroscopia Electrónica de UV-Vis.....	18
2.1.3. Estudos Fotofísicos	19
2.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	24
2.2. Protonação de Meso-Tetracinamil Porfirina (H ₂ TCP).....	25
2.3. Cloreto de Meso-Tetrafenil Porfirina de Ferro (III)	27

Capítulo 3

CONCLUSÕES.....	31
Comentário adicional.....	32

Capítulo 4

EXPERIMENTAL

4.1. Material e Métodos.....	33
4.1.1. Técnicas Utilizadas na Caracterização dos Compostos.....	33
4.2. Solventes e Reagentes	36
4.3. Síntese da Meso-Tetracinamil Porfirina (H ₂ TCP)	37
4.4. Síntese do Cloreto de Meso-Tetrafenil Porfirina de Ferro (III) Fe(TPP)Cl	38

Capítulo 5

BIBLIOGRAFIA.....	40
-------------------	----

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estrutura de uma célula foto-voltaica [1].....	2
Figura 1.2. Central solar	4
Figura 1.3. Célula solar orgânica, CSO formada por porfirinas e C ₆₀ na forma de cluster. [52].....	5
Figura 1.4. Representação esquemática do anel porfirínico.....	6
Figura 1.5. Representação esquemática da Meso-Tetrafenil Porfirina, H ₂ TPP.....	7
Figura 1.6. Representação esquemática do Cloreto de Meso-Tetrafenil Porfirina de Ferro (III), Fe(TPP)Cl.....	8
Figura 1.7. Representação esquemática da Meso-Tetracinaamil Porfirina.....	11
Figura 1.8. Esquema do mecanismo da reacção de síntese da Meso Tetracinaamil Porfirina (H ₂ TCP).....	13
Figura 2.1. Esquema da reacção do Pirrol com o Cinamaldeído.....	17
Figura 2.2. Espectro de absorção da H ₂ TCP sintetizada com uma expansão das bandas Q.....	18

Figura 2.3. Espectros de absorção e emissão da H ₂ TCP sintetizada. (Espectros normalizados em relação à Soret. O ponto de intersecção é 496,5 nm).....	20
Figura 2.4. Espectro de emissão de uma solução de H ₂ TPP em tolueno.....	21
Figura 2.5. Espectro de excitação da H ₂ TCP, em diclorometano, com a expansão das bandas Q.....	24
Figura 2.6. Espectro de Absorção UV-Vis da H ₂ TCP.....	26
Figura 2.7. Espectro de Absorção UV-Vis da H ₄ TCP++Cl-2.....	26
Figura 2.8. Esquema da reacção de metalação da Meso-Tetrafenil Porfirina com cloreto de ferro (III).....	28
Figura 2.9. Espectro UV-Vis da Meso –Tetrafenil Porfirina, H ₂ TPP (cor roxa) e do Cloreto de Meso-Tetrafenil Porfirina de Ferro (III), Fe(TPP)Cl (cor verde).....	29

Índice de Tabelas

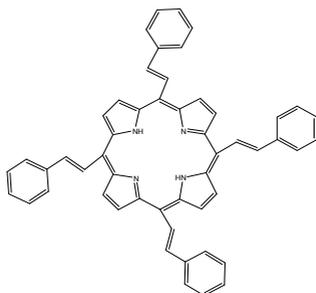
Tabela 2.1. Dados de Espectroscopia UV-Vis da Meso-Tetracinaamil Porfirina (H_2TCP) e da Meso-Tetrafenil Porfirina (H_2TPP).....19

Tabela 2.2. Valores de Absorção e Fluorescência da H_2TCP , em solução de diclorometano, aerada.....23

Tabela2.3. Dados de Espectroscopia UV-Vis da H_2TCP e da $H_4TCP^{++}Cl_2$ em diclorometano.....27

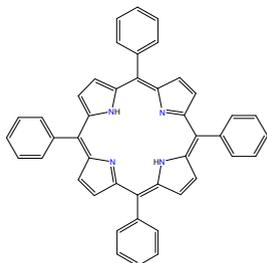
Abreviaturas

u. a.	Unidades arbitrárias
DDQ	2,3 - diciano 5,6 - dicloroquinona
UV-Vis	Espectroscopia de ultravioleta Visível
RMN ¹ H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de prótio
TLC	Cromatografia de Camada Fina (do inglês <i>thin layer chromatography</i>)
TMS	Tetrametilsilano
PDT	Terapia Fotodinâmica (do inglês <i>photodynamic therapy</i>)
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
R _f	Factor de Retenção
H ₂ TCP	Meso -Tetracinaamil Porfirina



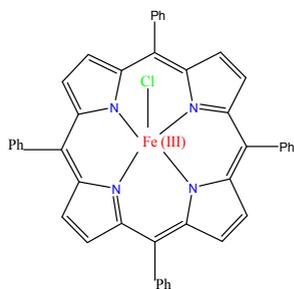
H₂TPP

Meso - Tetrafenil Porfirina



Fe(TPP)Cl

Cloreto de Tetrafenil Porfirina de Ferro (III)



Resumo

Os avanços tecnológicos das últimas décadas, tornaram possível à Humanidade a utilização de energias renováveis, nomeadamente a energia solar, com o objectivo de impedir acentuadas alterações climáticas no planeta. Actualmente, as células solares orgânicas têm-se revelado particularmente atraentes, para a comunidade científica, devido à grande facilidade de processamento e potencial para a fabricação a baixo custo.

Este trabalho teve como objectivo sintetizar a meso-tetracinamil porfirina (H_2TCP) tendo como padrão a meso tetrafenil porfirina, (H_2TPP), para aplicação em células solares orgânicas. Esta porfirina foi purificada por cromatografia em coluna de sílica e caracterizada por cromatografia em camada fina (TLC), espectroscopia de ultravioleta-visível e de ressonância magnética nuclear. Foram também realizados alguns estudos fotofísicos.

A H_2TCP apresenta uma maior flexibilidade na sua estrutura, relativamente à H_2TPP . A conjugação na H_2TCP é também maior relativamente à H_2TPP , o que lhe confere uma melhor absorção, registando-se um melhor aproveitamento do espectro solar.

Como perspectivas de trabalho a desenvolver no futuro, podemos modificar a H_2TCP originando novas estruturas fotossensíveis, que possam integrar células solares orgânicas e sintetizar novos compostos, para aumentar a eficiência destes dispositivos.

Abstract

The technological advances of recent decades, have made it possible for Humanity to use Renewable Energy, particularly solar energy, in order to prevent sharp climate changes on the planet. Currently organic solar cells (OSC) have proved particularly attractive, to the scientific community and potential for low cost production.

This work aimed to synthesize and characterize the meso-tetracinnamyl porphyrin (H_2TCP), with the standard meso-tetraphenyl porphyrin (H_2TPP), for application in organic solar cells. The synthesized porphyrin was purified by column chromatography and characterized by thin layer chromatography and ultraviolet-visible and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Some photophysical studies were also made.

The H_2TCP has greater flexibility in its structure, in relation to the H_2TPP . The H_2TCP has also a larger conjugation in relation to H_2TPP , thus has a better absorption, and there is a better use of the solar spectrum.

As job prospects to develop in future, we can modify the H_2TCP synthesized, creating new photosensitive structures, which may include organic solar cells and synthesize new compounds, to increase the efficiency of these devices.

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor Abílio José Fraga do Nascimento Sobral, por ter possibilitado ampliar os meus conhecimentos, orientando este meu trabalho, pela disponibilidade e apoio que sempre me concedeu.

À Mestre Cláudia Arranja, em especial, por toda a amizade e apoio prestado, nomeadamente na tese.

À Doutora Ana Sofia Fonseca, pela colaboração nos Estudos Fotofísicos.

Ao Departamento de Química, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, por ter tornado possível a concretização desta minha investigação.

À Mestre Joana Silva, por todo o apoio e amizade.

À Doutora Elisa Decq Mota e Doutora Carolina Ferreira, por todo o apoio e amizade.

Aos meus amigos, Lia Vieira, Adelaide Claro, Manuel Claro e Miguel Claro, por todo o incentivo e amizade.

Aos meus pais, pelo incentivo e por estarem sempre presentes.

A todos os que de alguma forma, contribuíram para a concretização do Mestrado em Química Avançada.

Capítulo 1 / INTRODUÇÃO

1.1.CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Os avanços tecnológicos das últimas décadas, tornaram possível à Humanidade a utilização de energias renováveis, nomeadamente a energia solar, com o objectivo de impedir acentuadas alterações climáticas no planeta. [42]

As preocupações ambientais devem estar sempre presentes, ao serem tomadas decisões importantes acerca dos modelos energéticos futuros. A Humanidade só terá então um futuro promissor, se existir equilíbrio do ponto de vista do abastecimento energético e tomando como modelo, um consumo de recursos sustentável para o ser humano e para o meio ambiente. [42]

O aproveitamento da energia solar, inesgotável é sem dúvida uma das alternativas energéticas mais promissoras.

A energia foto-voltaica, obtida através da conversão directa da luz solar em electricidade – efeito foto-eléctrico, que foi descrito pela primeira vez pelo cientista Edmond Becquerel (1839) e a primeira célula solar foi desenvolvida por Calvin Fuller (1953). [43,48,49]

A NASA desenvolveu então um projecto de construção de células solares para serem utilizadas no Espaço (1958). As missões espaciais foram deste modo os agentes impulsionadores, do desenvolvimento das

células solares pois estas apresentavam grande fiabilidade e durabilidade associado a um baixo peso, podendo fornecer a quantidade de energia necessária, aquando um longo período de permanência no espaço.[43,50,51]

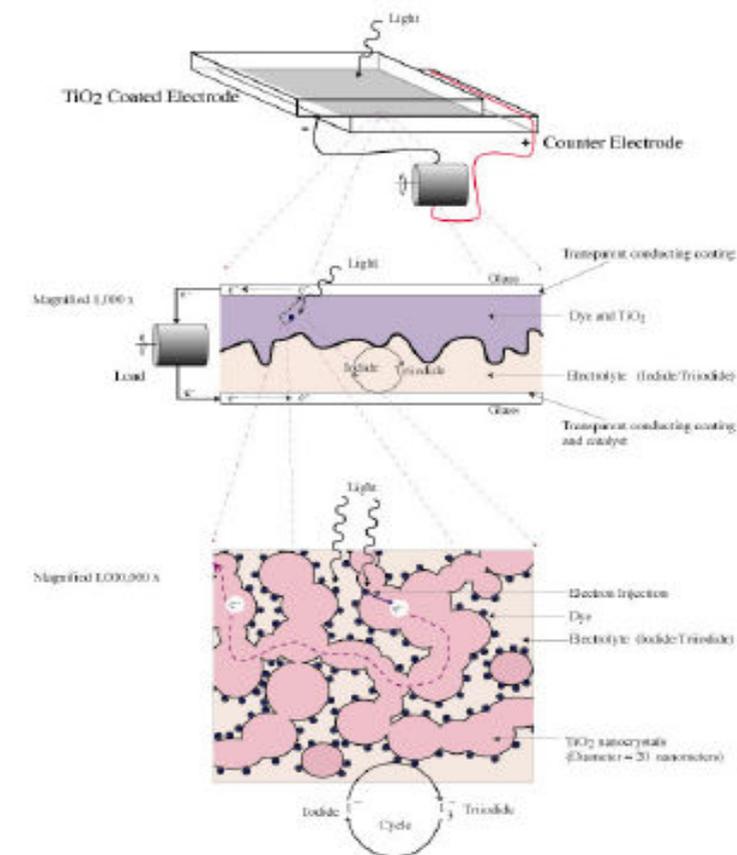


Figura 1.1. Estrutura de uma célula foto-voltaica [1]

Michael Grätzel (1991) construiu uma célula foto-voltaica, (Figura 1.1.) baseada num corante sintético “dye”, utilizando um semiconductor nanocrystalino, o óxido de titânio (IV) (TiO_2), um electrólito (solução de iodo), dois eléctrodos de vidro com uma solução condutora de óxido de estanho IV (SnO_2) e um catalisador, a grafite. O corante recebe um electrão do electrólito e as moléculas do electrólito, recebem por sua vez um electrão através do eléctrodo positivo. [1] Com a finalidade de facilitar as reacções, na superfície do eléctrodo, é depositada uma camada fina de grafite (catalisador). Para que haja um fluxo de corrente eléctrica, é necessário ligar os dois eléctrodos a uma resistência de carga. A eficiência desta célula é de 25%. [1,51]

Actualmente, as células solares orgânicas (CSO) têm-se revelado particularmente atraentes, para a comunidade científica, devido à grande facilidade de processamento, aliada à grande flexibilidade mecânica e potencial para a impressão de baixo custo, de grandes áreas. Também as suas propriedades materiais podem ser adaptadas, modificando a sua estrutura química originando uma maior personalização do que as células solares tradicionais. [2, 42,43] (Figura 1.2.)

As CSO baseiam-se numa transferência de carga que ocorre na interface entre dois materiais distintos, o dador e o aceitador. [15] Este tipo de células pode atingir a eficiência de 30,1%, só com um único dispositivo. [2]



Figura 1.2. Central solar

Hasobe, produziu uma célula solar orgânica utilizando uma porfirina (dador) e um fulereno (C_{60}) (aceitador – dye com clusterização de nanopartículas de ouro e eléctrodos de SnO_2). Estas nanopartículas formam complexos com as moléculas de fulerenos. [52,53] O valor do comprimento de onda de absorção situa-se na região entre 700-800 nm. Isto indica que há então uma transferência de carga na banda de absorção realizada pelo complexo- π , formado entre a porfirina e o fulereno (C_{60}). [26,52,53] Assim a fotocorrente gerada neste sistema é iniciada então por separação de carga fotoinduzida, da porfirina excitada no estado singuleto para o fulereno, no complexo porfirina - C_{60} e os electrões são transferidos para a banda de condução do sistema – SnO_2 . [52,53] (Figura 1.3.)

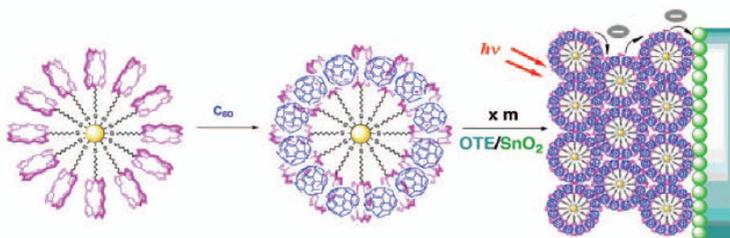


Figura 1.3. Célula solar orgânica, CSO formada por porfirinas e C₆₀ na forma de cluster. [52]

1.2.PORFIRINAS

A palavra Porfirina teve origem na Grécia antiga, e designa pigmentos de colorido intenso. Este termo por sua vez, deriva da palavra grega *porphura*, usada para descrever a cor púrpura. Deste modo, uma das características mais importantes das porfirinas é a sua intensa cor púrpura. [6]

As porfirinas são moléculas que se encontram na natureza como a clorofila e a hemoglobina ou sintetizadas em laboratório, apresentam cores intensas, são pigmentos cristalinos e fluorescentes, tendo em comum um anel macrocíclico aromático, formado por 20 átomos de carbono e 4 átomos de nitrogénio - anel porfirínico.[6] Este anel é constituído por 4 anéis pirrólicos ligados entre si por pontes metínicas.

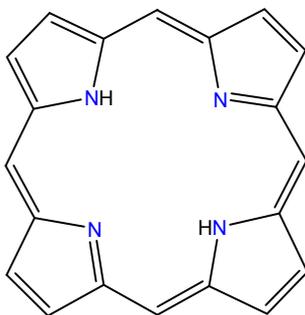


Figura 1.4. Representação esquemática do anel porfirínico

O estudo das porfirinas teve início no Séc. XX com Küster (1912). [6] A primeira porfirina a ser sintetizada a partir do pirrol, foi sintetizada por Fischer em 1926. [5]

As porfirinas conceitualmente derivam da porfina (a porfirina mais simples) por substituição nas pontes metínicas (posições meso) e/ou nas diversas posições livres do anéis pirrólicos. A porfina, tem sido pouco utilizada em estudos químicos e espectroscópicos dos sistemas porfirínicos, devido ao facto de apresentar fraca solubilidade, na maior parte dos solventes e também pelo baixo rendimento da sua síntese. [6]

A síntese de porfirinas meso-substituídas a partir da reacção de condensação entre pirróis e aldeídos, foi realizada por Rothmund em 1935. [4]

A cristalografia de raios-X, confirmou que a estrutura macrocíclica da porfirina era planar. [6] O macrociclo porfirínico tem 2 átomos de N, capazes de aceitar protões e 2 grupos NH, capazes de ceder protões. [6]

Com a remoção dos prótons do nitrogénio do NH e também pela coordenação de diferentes iões de metais, as porfirinas dão origem a uma grande variedade de metaloporfirinas, onde o macrociclo porfirínico sofre distorção perdendo a sua planaridade.^[6]

Na Figura 1.5., podemos observar em representação esquemática, uma porfirina substituída nas posições meso, H₂TPP.

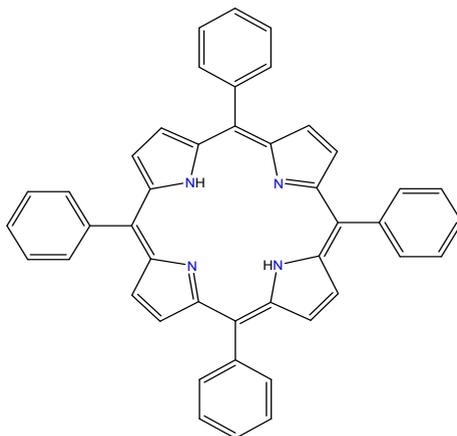


Figura 1.5. Representação esquemática da Meso-Tetraferil Porfirina, H₂TPP

A presença de um metal no centro porfirínico, afecta as suas características, devido ao facto de haver um rearranjo de orbitais moleculares, o que provoca uma mudança de simetria do anel da porfirina. [6]. Um exemplo de uma porfirina metalada encontra-se na figura 1.6. – o cloreto de meso-tetraferil porfirina de ferro (III). Trata-se da H₂TPP coordenada com o ião Fe³⁺.

As porfirinas e seus derivados apresentam propriedades fotoquímicas, electroquímicas e catalíticas de grande interesse, com aplicação relevante em diversas áreas como na Medicina e em Química.^[6]

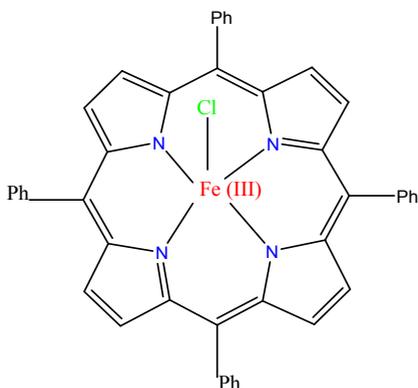


Figura 1.6. Representação esquemática do Cloreto de Meso-Tetrafenil Porfirina de Ferro (III), Fe(TPP)Cl.

Algumas porfirinas têm um papel vital em sistemas bioquímicos, podemos citar a Hemoglobina (pigmento vermelho do sangue) e a Clorofila - com um núcleo central de magnésio – pigmento fotossintético das plantas. ^[6]

Esta classe de compostos possui um sistema electrónico altamente conjugado, formado por 22 electrões π . Devido a esta alta conjugação, as transições electrónicas ($\pi \rightarrow \pi^*$), encontram-se na faixa do visível e UV próximo.^[6]

Também devido ao facto de possuírem grande conjugação π , as porfirinas apresentam propriedades ópticas não lineares, tais como a absorção de dois fotões e refração não linear; apresentam ainda uma

larga banda de absorção do UV-Visível assim como emissão tanto proveniente de estados excitados singuleto, quanto tripleto. [6]

A sua estrutura em anel assim como o sistema electrónico conjugado determina as suas propriedades de absorção de luz, em comprimentos de onda próximo a 410 nm, conferindo também ao sólido deste composto, a pigmentação púrpura. [6]

Afigura-se de grande relevância o facto das porfirinas apresentarem fácil manipulação estrutural, [13] daí a grande variedade de aplicações que vai desde dispositivos fotónicos até à incorporação de fármacos, actuando como fotossensibilizadores no tratamento do cancro (Terapia Fotodinâmica - PDT). [44-47]

O estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas das porfirinas, despertou o interesse científico, devido principalmente à forte absorção de luz na região do visível assim como às suas propriedades ópticas dos estados excitados. [7]

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção, em que a molécula absorve um fóton de energia adequada, sendo então promovida a um estado de energia superior a partir do estado fundamental, designado por estado excitado. [6, 11] A grandeza física que mede a eficiência de absorção, para um determinado comprimento de onda é a absorvância-[6,11] Convém referir que, estamos a desprezar a perda de energia luminosa, por espalhamento e reflexão. [6]

As porfirinas não complexadas com algum metal apresentam uma banda de elevado coeficiente de extinção molar por volta dos 400 nm – a banda Soret – e quatro bandas Q, numeradas de I (a de maior

comprimento de onda) a IV (a de menor comprimento de onda). As porfirinas com substituintes alquílicos nas posições β –pirrólicas, são do tipo etio: intensidade $IV > III > II > I$. [6]

As porfirinas quando reagem com ácidos, ficam protonadas e isto provoca o alargamento da Banda Soret, e o deslocamento da mesma para comprimentos de onda maiores, assim como o desaparecimento de duas bandas Q, o que pode significar uma alteração de cor.^[6] Convém salientar, que este facto é o responsável pelas porfirinas evidenciarem propriedades fotofísicas e que as tornam sistemas moleculares de grande interesse. [11,16,17]

As porfirinas apresentam grande fluorescência e quando excitadas no visível, emitem fluorescência no vermelho e infravermelho.^[27]

1.3.MESO-TETRACINAMIL PORFIRINA

O desenvolvimento de novas porfirinas, representa uma extensa área de pesquisa. Neste trabalho foi sintetizada a Meso-Tetracinamil Porfirina, H_2TCP , representada da Figura 1.4.. Para sintetizar esta porfirina teve-se como base o método de Adler que utiliza um ácido orgânico como catalisador e solvente.

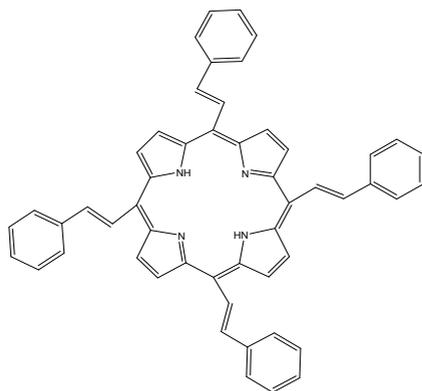
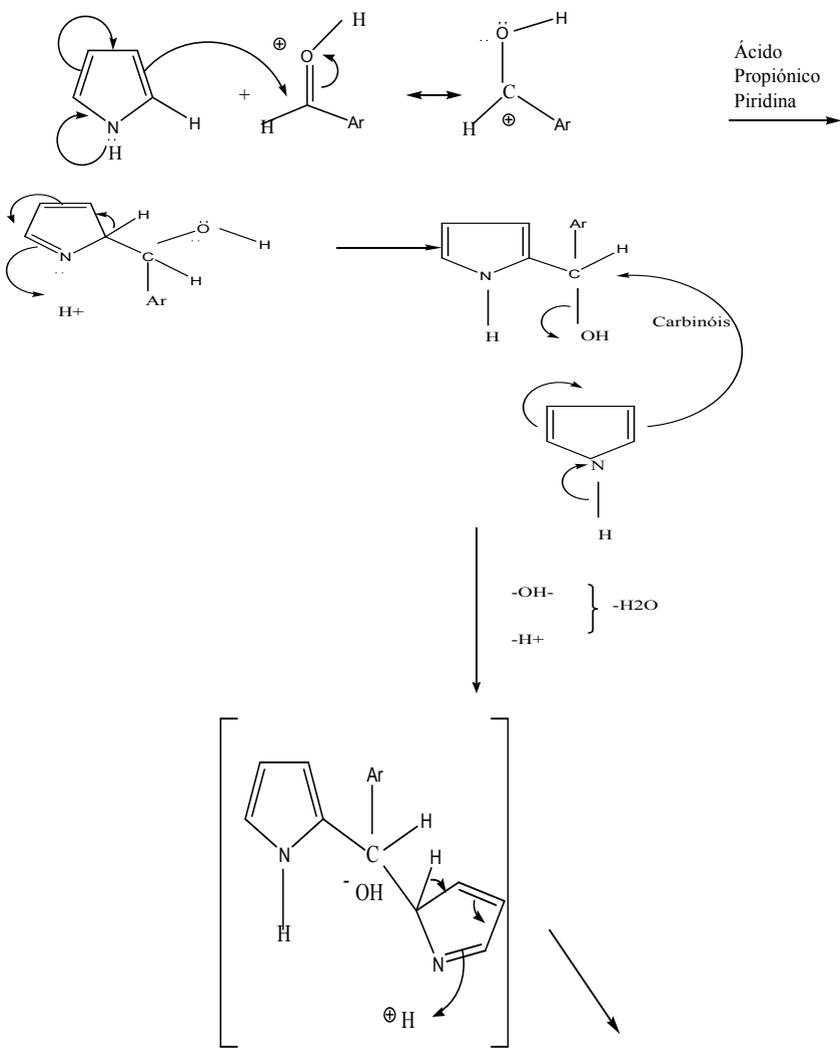
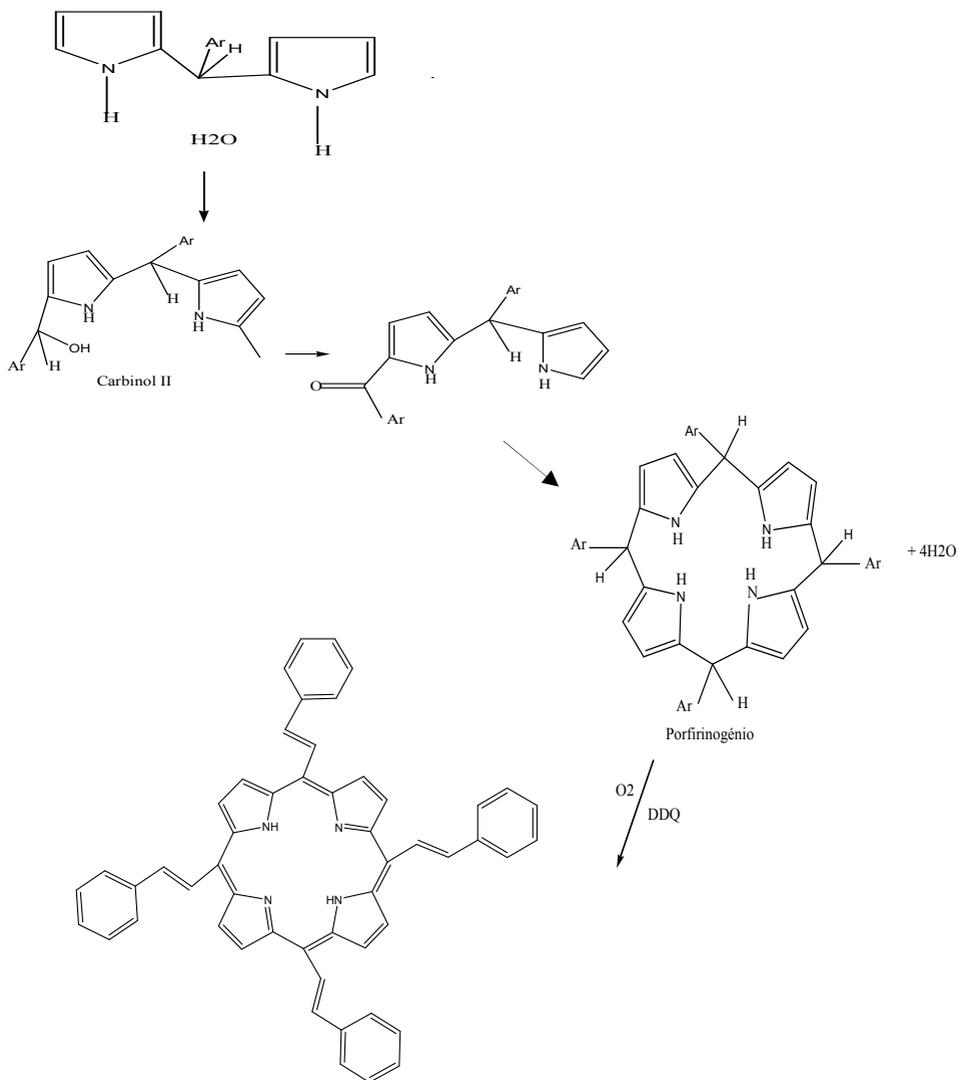


Figura 1.7. Representação esquemática da Meso-Tetracinnamyl Porfirina.

O mecanismo da reação, envolve a formação de um carbocátion no aldeído protonado, que vai ser atacado pelo pirrol, via posição α . O carbocátion irá por sua vez atacar a posição α , de outra molécula de pirrol para originar, o dipirrilmetano meso-substituído.^[14] A construção da cadeia vai continuar até que haja tetrapirrilmetanos (em vários estados de oxidação) e o produto poli-pirrrólico, de cor escura esteja formado. ^[14] O fecho do anel ocorre e origina o porfirinogénio, cuja oxidação ao ar ou na presença de 2,3 - diciano 5,6 - dicloroquinona (DDQ), origina como produto final, a porfirina. ^[14] O mecanismo da reação de síntese da meso-tetracinnamyl porfirina, está representado sumariamente no esquema da figura 1.8.

Δ





Meso - Tetracetyl Porfirina (H_2TCP)

Figura 1.8. Esquema do mecanismo da reacção de síntese da Meso Tetracetyl Porfirina (H_2TCP)

Também foram realizados neste trabalho, estudos fotofísicos, relativamente às porfirinas meso-tetrafenil porfirina (H_2TPP), em solução de tolueno e meso-tetracinaamil porfirina (H_2TCP), em solução de diclorometano (DCM). [11]

Quando um fluoróforo absorve um fóton de luz, forma-se um estado excitado mas a energia que ele absorveu é perdida em seguida, devido à instabilidade energética dos estados excitados. [11,22] Ele perde energia e volta ao estado fundamental emitindo fluorescência, por conversões internas, relaxações vibracionais, cruzamento de intersistemas, fosforescência e fluorescência [11,22]

A eficiência quântica de fluorescência (Φ_F) é a razão entre os fótons absorvidos e os fótons emitidos, através da fluorescência. Assim, a eficiência quântica indica-nos a probabilidade do estado excitado, decair por fluorescência. [11,22]

O método mais fiável para obter o valor do rendimento quântico é o método comparativo de Williams, o qual utiliza amostras de referência bem conhecidas e cujo rendimento quântico também é conhecido, sendo possível determinar com exactidão, o rendimento quântico da amostra desconhecida. [11] Convém salientar que, a amostra de referência deve ser escolhida, de modo que ela absorva no comprimento de onda de excitação escolhido, para o trabalho experimental. [22]

Também é importante referir que, sempre que seja possível a amostra de referência deve ter emissão numa região similar à da amostra, da qual se pretende medir a sua eficiência quântica^[11,22]

1.4.OBJECTIVOS

O presente trabalho teve como objectivo, sintetizar e caracterizar a meso tetracínamil porfirina, H_2TCP tendo como padrão a meso – tetrafenil porfirina (H_2TPP), para aplicação em células solares orgânicas. De entre as razões que levaram à escolha da H_2TCP encontram-se as seguintes:

- A H_2TCP apresenta, maior uma maior flexibilidade na sua estrutura, relativamente à meso–tetrafenil porfirina, H_2TPP isto implica uma melhor deposição sobre as superfícies.

- A H_2TCP , tem uma maior conjugação em relação à meso-tetrafenil porfirina, H_2TPP deste modo poder apresentar uma melhor absorção, levando a um melhor aproveitamento do espectro solar, implicando a obtenção de uma melhor célula foto-voltaica, com elevada eficiência.

Como perspectivas de trabalho a desenvolver no futuro, será modificar o composto, meso tetracínamil porfirina H_2TCP sintetizada, originando assim novas estruturas também fotossensíveis que possam integrar as CSO.

Estes novos compostos apresentam um grande potencial para o futuro, em termos energéticos e constituem um grande desafio científico.

Capítulo 2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1.Meso -Tetracinamil Porfirina

Na síntese desta porfirina, foi utilizado o Método de Rothemund e Adler. [4, 7-9]

O Método envolveu a reacção do pirrol com o cinamaldeído (3-fenil -2-propenal), neste caso utilizou-se um excesso de pirrol de 2,5 equivalentes em relação ao aldeído, em refluxo de ácido propiónico, em condições aeróbias, na presença de piridina e com o tempo de reacção de 150 minutos. [4, 7-9] No esquema da figura 2.1 está representada a reacção do pirrol com o cinamaldeído, tal como se realizou no presente trabalho.

A reacção foi monitorizada por cromatografia de camada fina (TLC) e espectroscopia electrónica na região do ultra-violeta – visível (UV-Vis), monitorizando-se o aparecimento das bandas da porfirina. [4, 7-9]

A mistura da reacção foi purificada por cromatografia em coluna (sílica), com o diclorometano (DCM) e com etanol (EtOH), como eluentes. [4, 7-9]

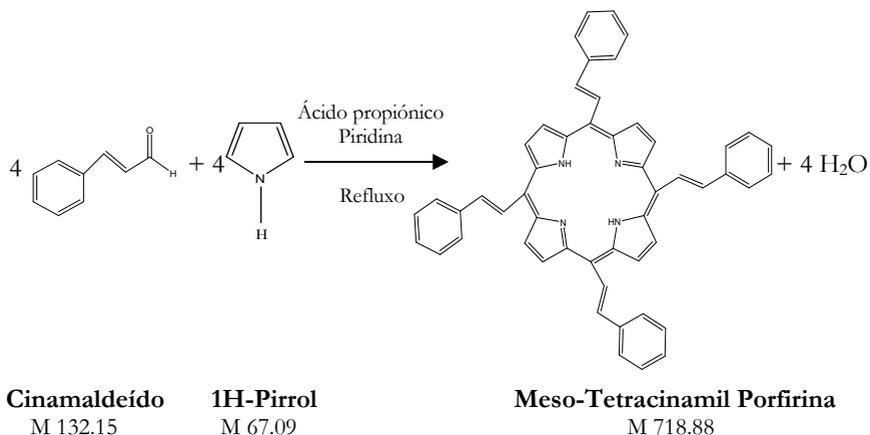


Figura 2.1. Esquema da reacção do Pirrol com o Cinamaldeído

O rendimento da reacção de síntese da H₂TCP foi em média de 4%. A porfirina foi depois recristalizada em diclorometano/metanol.^[4, 7-9]

2.1.1. Caracterização da H₂TCP

2.1.1.1. Cromatografia de camada fina

A reacção de síntese foi monitorizada por cromatografia de camada fina (TLC), utilizando como eluente o diclorometano (DCM).

Por observação directa do TLC em ultra-violeta, foi identificada uma mancha fluorescente vermelha, que revela a presença da porfirina sintetizada, apresentando como valor de factor de retenção ($R_f = 0,96$).

2.1.1.2. Espectroscopia Electrónica na região do Ultra-Violeta Visível

A H_2TCP revela um espectro UV-Vis típico das porfirinas de base livre (Figura 2.2), apresentando a Banda Soret (λ máx. = 416 nm) e quatro bandas menos intensas, na região visível (entre 515 e 650 nm), denominadas Bandas Q (Tabela 2.1).

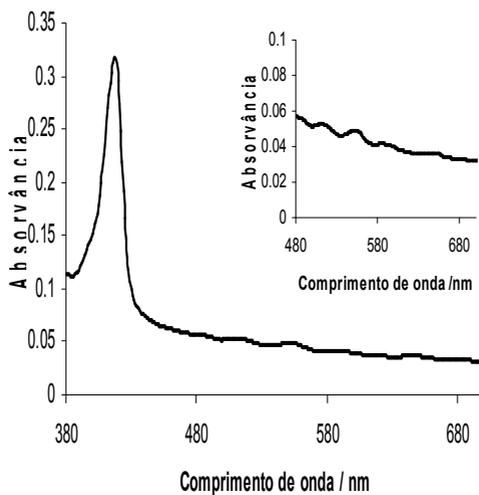


Figura 2.2. Espectro de absorção da H_2TCP sintetizada com uma expansão das bandas Q.

Ao analisar os dados obtidos podemos observar que os dados espectroscópicos de absorção UV-Vis da H₂TCP, são semelhantes aos da meso-tetrafenil porfirina (H₂TPP). A H₂TCP, possui banda Soret a 416 nm e a H₂TPP a 417 nm. Quanto às Bandas Q, podemos observar que também são semelhantes para as duas porfirinas (tipo étio).

Tabela 2.1. Dados de Espectroscopia UV-Vis da Meso-Tetracinaamil Porfirina (H₂TCP) e da Meso-Tetrafenil Porfirina (H₂TPP).

Composto	Soret ^a	Q _{IV} ^a	Q _{III} ^a	Q _{II} ^a	Q _I ^a
H ₂ TCP	416	515	552	591	650
H ₂ TPP	417	514	548	590	647

^a λ /nm

2.1.1.3. Estudos Fotofísicos

As propriedades fotofísicas da H₂TCP, nomeadamente o comportamento em emissão e excitação, foram avaliadas à temperatura ambiente (295 K), e para a sua caracterização foi tomada como padrão, a H₂TPP.

A H₂TCP, como podemos constatar, absorve no comprimento de onda 416 nm (Soret), que foi o comprimento de onda de excitação das amostras escolhido para a obtenção do espectro de emissão, condição essencial para se poder realizar os cálculos de rendimento quântico de

fluorescência. O padrão utilizado para esta determinação foi uma solução H_2TPP em tolueno, cujo valor de rendimento quântico é conhecido. Para estas determinações foram utilizadas células de quartzo.

Na figura 2.3. é possível observar os perfis de absorção e de emissão de uma solução da H_2TCP sintetizada, em diclorometano. A figura 2.4 apresenta o espectro de emissão da H_2TPP utilizada como referência.

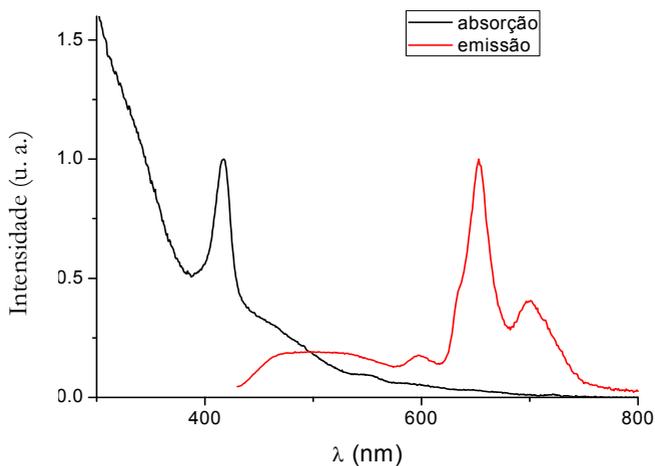


Figura 2.3. Espectros de absorção e emissão da H_2TCP sintetizada. (Espectros normalizados em relação à Soret. O ponto de intersecção é 496,5 nm).

O espectro de absorção das porfirinas e seus derivados é a característica mais importante e comum, uma vez que o espectro está

correlacionado com muitas propriedades físicas e químicas. Os factores que aumentam a densidade de electrões π , na periferia do núcleo porfirínico causam deslocamentos das bandas de absorção e de fluorescência, para maiores comprimentos de onda.

Convém referir que a existência de um metal conjugado, no núcleo do anel porfirínico, gera uma alteração no perfil de porfirinas neutras e das metaloporfirinas, na região do visível.

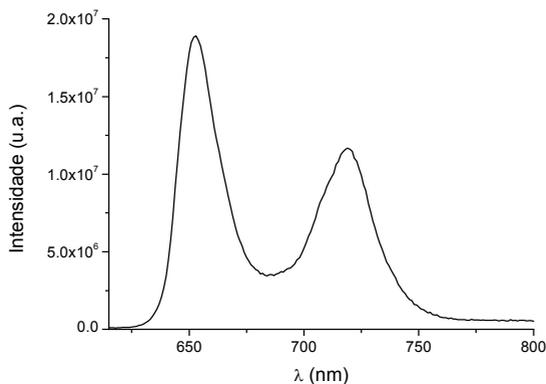


Figura 2.4. Espectro de emissão de uma solução de H_2TPP em tolueno.

A banda Soret pode ser dez a vinte vezes mais intensa que, a mais forte das bandas na região do visível (bandas Q). Esta intensa banda de absorção que se encontra aproximadamente a 400 nm, foi descoberta por Soret em 1897, para a hemoglobina. Alguns anos mais tarde, em 1897 Gamgee observou esta mesma banda em porfirinas.

A Banda Soret encontra-se em todos os tetrapirróis^[20], os quais apresentam os núcleos altamente conjugados, incluindo as porfirinas, metaloporfirinas e hemoproteínas, aparecendo com menor intensidade em clorinas e metaloclorinas.

As características mais relevantes dos estudos fotofísicos, da H₂TCP, estão sumariadas na tabela 2.2..

Nos espectros de fluorescência, as amostras foram excitadas no intervalo, 300 nm -700 nm e colectando a luz emitida na configuração de 90°. O comprimento de onda de observação foi a 700 nm. ^[10] Neste espectro existem dois máximos, Q (0-0) e Q (0-1), correspondendo a transições por comparação com outras porfirinas. ^[22,33,34]

As porfirinas quando excitadas na banda Soret (também chamada banda B), resulta num desvio da imagem especular, do espectro de emissão. ^[12]

Tabela 2.2. Valores de Absorção e Fluorescência da H₂TCP, em solução de diclorometano, aerada.

	Absorção					Fluorescência		Φ_f^*	E_S [kJ mol ⁻¹]
	λ max [nm]					λ max [nm]			
	Q _x (0-0)	Q _x (1-0)	Q _y (0-0)	Q _y (1-0)	B (0-0)	Q (0-0)	Q (0-1)		

H ₂ TCP	653	589	553	515	416	650	700	0.042	287.20
--------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-------	--------

* A incerteza estimada é de 10%.

Os índices de refração do tolueno e do diclorometano são 1.496 e 1.424 respectivamente e o valor do rendimento quântico (Φ), para a meso-tetracinaamil porfirina (H_2TCP), é $\Phi=0.042$ sendo o da meso-tetrafenil porfirina (H_2TPP), $\Phi= 0.11$ (padrão).^[32]

O valor de rendimento quântico foi calculado a partir da integração das áreas dos espectros de emissão da H_2TCP e da H_2TPP (Figuras 2.3. e 2.4.).

As soluções das porfirinas utilizadas neste trabalho, são todas aeradas, porque neste estudo a presença do O_2 não tem influência significativa nos resultados.

A partir do estudo espectroscópico realizado, foi também calculado o valor de energia do estado singuleto (E_s), obtido por integração da região de intersecção dos espectros de absorção e fluorescência, depois de normalizados. O valor obtido para a energia do estado singuleto (E_s) foi de $287.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Também se realizou, além dos espectros de emissão, o estudo da excitação da H_2TCP representado na figura 2.5. onde se pode observar um pico de menor intensidade à esquerda, dispersão de Rayleigh (2ª ordem). A excitação ocorreu em $\lambda=350 \text{ nm}$ e foi observada a $\lambda=700 \text{ nm}$, mostrando grande semelhança com o espectro de absorção, confirmando a pureza da nossa porfirina, H_2TCP .

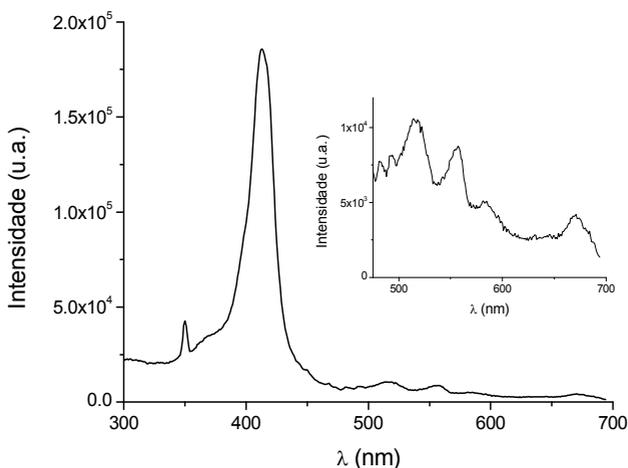


Figura 2.5. Espectro de excitação da H_2TCP , em diclorometano, com a expansão das bandas Q.

2.1.1.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os estudos de RMN^1H de porfirinas revelam a natureza aromática do seu macrociclo.^[28] A corrente diamagnética no anel vai desproteger os prótons que se situam fora do macrociclo, do campo magnético externo. Como os carbonos meso têm tendência para ter deficiência em electrões, os prótons meso, são deslocados para campos mais baixos que os prótons- β . Os prótons N-H são então deslocados para campos altos, em relação ao pico do tetrametilsilano (TMS), por efeito de protecção magnética do anel conjugado.^[6]

No espectro de RMN-¹H da H₂TCP, os prótons N-H deverão aparecer como um multipletto situando-se entre os valores -2 e -3, mas no nosso caso não foram observados devido à existência de água.

A largura do sinal dos prótons-β, aparece como o resultado das diferentes interações químicas, dos grupos cinamaldeído com os prótons dos anéis do pirrol. [23] É observado um sinal a 7.59 ppm (q, 4H, CH) referente aos prótons CH e outro sinal a 7.47 ppm (4H, d, CH) relativo aos prótons CH.

Quanto aos prótons da ligação dupla carbono - carbono, o próton do carbono adjacente ao macrociclo da porfirina encontra-se mais desprotegido pela corrente do anel do que o próton mais afastado. O espectro de RMN de ¹H do cinamaldeído, apresenta um quinteto a δ =6.76 ppm relativamente a CH mais próximo do anel porfírico e um dupletto com sinal a 7.00 ppm, relativo aos prótons do CH mais afastado. Apresenta ainda um sinal a 7.47 ppm (8H, s, H_{orto}) e um outro a 7.44 – 7.45 ppm (12H, singuleto largo, H_{meta, para}), relativo ao grupo fenilo.

2.2. Protonação da Meso-Tetrafenil Porfirina

A protonação de porfirinas, induz mudanças estruturais significativas, formação do dicatião, confirmada pelos espectros de absorção (Figuras 2.6. e 2.7.), tendo sido observada visualmente uma mudança de cor na solução da amostra, de púrpura para verde, que comprova a formação de H₄TCP⁺⁺Cl₂.

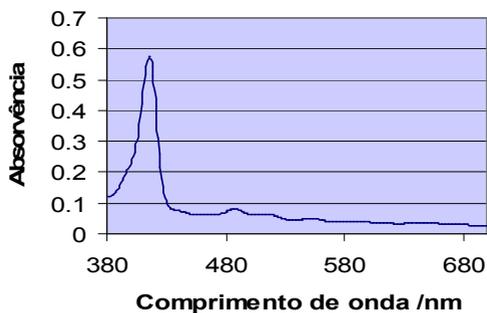


Figura 2.6. Espectro de Absorção UV-Vis da H_2TCP

Sempre que a porfirina se encontra diprotonada, isto é, com os quatro átomos de nitrogénio do anel central protonados, sofre deformação e então os anéis pirrólicos ficam inclinados para cima e para baixo do plano médio do anel, da porfirina. Quando a porfirina H_2TCP , é protonada, ocorre uma alteração na sua simetria, confirmada pelas alterações ocorridas, no espectro de absorção UV-Vis. A Banda Soret sofre um deslocamento para maiores valores de comprimento de onda e as Bandas Q, ficam reduzidas a duas.

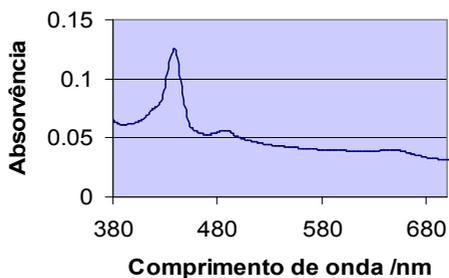


Figura 2.7. Espectro de Absorção UV-Vis da $H_4TCP^{++}Cl_2$.

Podemos observar nas Figuras 2.6 e 2.7 que a meso-tetracinaamil porfirina (H_2TCP), apresenta banda Soret (416 nm; 0,927) e quatro bandas Q e depois de protonada, $H_4TCP^{++}Cl_2$ a Banda Soret é observada a (439 nm; 0,1248) e as Bandas Q ficaram reduzidas a duas.

Tabela2.3. Dados de Espectroscopia UV-Vis da H_2TCP e da $H_4TCP^{++}Cl_2$ em diclorometano

Composto	Soret ^a	Q _{IV} ^a	Q _{III} ^a	Q _{II} ^a	Q _I ^a
H_2TCP	416	515	552	591	650
$H_4TCP^{++}Cl_2$	439	530			640

^a λ , nm

2.3. Cloreto de Meso-Tetrafenil Porphirina de Ferro (III)

Com o objectivo de preparar a síntese do complexo de Ferro (III) da TCP, realizámos primeiro a síntese do complexo de Fe(III) da TPP. A TPP é estruturalmente semelhante à TCP, mas é obtida com maior rendimento (~20%) sendo por isso usada como modelo. A figura 2.7 apresenta o esquema de reacção de metalacção seguida neste trabalho. Para a obtenção do cloreto de meso-tetrafenil porfirina de ferro (III) $Fe(TPP)Cl$ a procedeu-se à metalacção da H_2TPP utilizando-se para o

efeito o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como sal dador do metal e dimetilformamida (DMF), como solvente. [38,39,40]

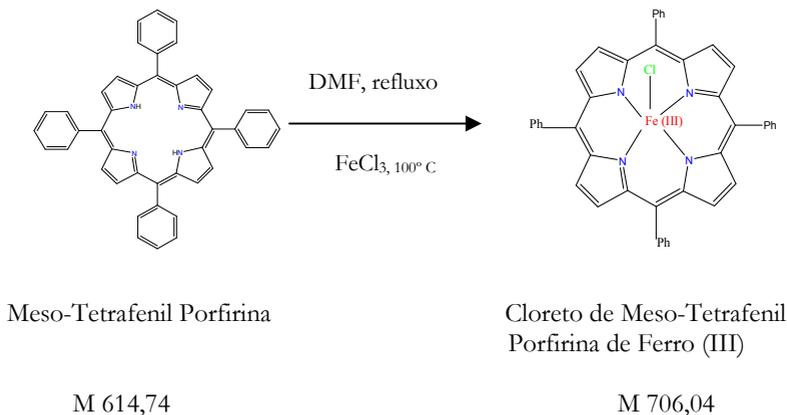


Figura 2.8. Esquema da reacção de metalacção da Meso-Tetrafenil Porfirina com cloreto de ferro (III)

Na Cromatografia em camada fina (sílica/diclorometano) na placa de TLC foi colocado a solução da amostra e foi usada uma solução de meso-tetrafenil porfirina, H_2TPP como padrão.

Por observação directa do TLC em luz Ultra-violeta, foi identificada uma mancha fluorescente vermelha, que revela a presença de meso-tetrafenil porfirina H_2TPP cujo valor de R_f é 0,96 e uma outra mancha sem fluorescência verde acastanhada, apresentando o valor de R_f igual a 0,64 que se atribui ao $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ [29]

Nas metaloporfirinas, a fluorescência é influenciada pela natureza do metal, pois os complexos metálicos de cádmio (Cd), chumbo (Pb), zinco (Zn) e magnésio (Mg) apresentam fluorescência quando

dissolvidos em alguns solventes, enquanto os de cobalto (Co), níquel (Ni), ferro (Fe) e cobre (Cu), são desprovidos desta característica. [20,35,37]

O espectro de UV-Vis. da meso-tetrafenil porfirina(H_2TPP), apresentou a banda Soret e quatro bandas Q, enquanto o espectro da metaloporfirina de ferro, cloreto de meso-tetrafenil porfirina de ferro (III), $Fe(TPP)Cl$ obtido só apresentava a banda Soret e duas bandas Q. (Figura 2.8.)

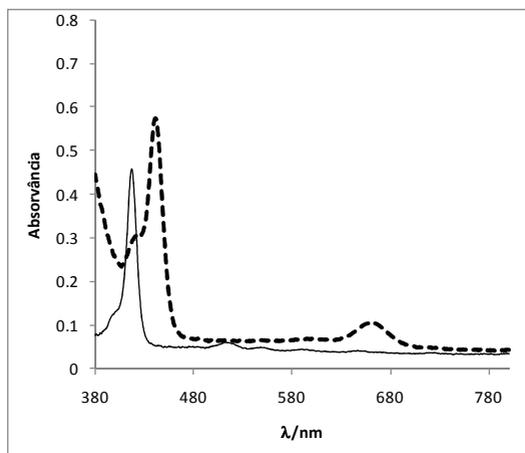


Figura 2.9. Espectro UV-Vis da Meso -Tetrafenil Porfirina, H_2TPP (linha contínua) e do Cloreto de Meso-Tetrafenil Porfirina de Ferro (III), $Fe(TPP)Cl$ (linha tracejada)

A metalação da porfirina causa uma mudança significativa, na simetria do anel porfirínico e a conformação do anel assim como a estabilidade da metaloporfirina, são influenciadas pelo tamanho do catião. (Tabela 2.1.) A metaloporfirina sintetizada, cloreto de meso-

tetrafenil porfirina de ferro (III), $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ foi purificada e isolada tendo-se obtido um sólido de cor escura. O rendimento desta reacção de síntese foi de 39%.

As metaloporfirinas apresentam um grande interesse pela sua aplicação em células solares.

Capítulo 3

CONCLUSÕES

O trabalho apresentado nesta dissertação descreve um Método de Síntese e Caracterização da meso -tetracínamil porfirina, H_2TCP . Conseguimos descobrir um método de síntese reproduzível e com possibilidade de aumento de escala. Isto permite-nos planejar novas experiências de síntese macromolecular, envolvendo estes tipos de macrociclos.

Os estudos fotofísicos realizados, pela primeira vez na meso-tetracínamil porfirina, H_2TCP demonstraram que esta, pode ser aplicada em processos de transferência de electrões, em células solares orgânicas

A H_2TPP , é uma molécula relativamente grande e o empacotamento entre os grupos fenilo é difícil já que estes se dispõem acima e abaixo do plano da superfície de deposição, enquanto a meso-tetracínamil porfirina, H_2TCP por ter uma maior flexibilidade, poderá originar uma melhor deposição sobre substratos sólidos. Além disso, a H_2TCP pode ser funcionalizada nas ligações $C=C$ das posições meso, enquanto que a TPP não apresenta essa possibilidade.

O trabalho a desenvolver no futuro, será modificar a meso-tetracínamil porfirina, H_2TCP e derivados metalados originando novas estruturas, também fotossensíveis, tendo como objectivo final aumentar a eficiência das células solares orgânicas.

Comentário adicional

No decurso deste trabalho, em Fevereiro de 2010, foi publicado “online” um estudo sintético similar [23], por investigadores iranianos. Os dados apresentados por eles são coerentes com os obtidos por nós e demonstram o despertar do interesse da comunidade científica para este tipo de porfirinas.

Capítulo 4

EXPERIMENTAL

Neste capítulo, encontram-se descritos os vários procedimentos experimentais da síntese realizada ao longo deste trabalho.

A caracterização dos compostos foi efectuada por Cromatografia de camada fina (TLC), espectroscopia de ultravioleta -visível (UV - vis), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H) e foram ainda realizados estudos fotofísicos.

4.1. Materiais e Métodos

A meso tetracinaamil torfirina (H_2TCP), foi sintetizada e purificada, com base no Método de Rothemund e Adler.

Esta porfirina foi purificada, por cromatografia em coluna de sílica, utilizando como eluentes o diclorometano (DCM) e o etanol (EtOH).

4.1.1. Técnicas Utilizadas na caracterização dos compostos

Todas as medições foram feitas à temperatura ambiente e as soluções das amostras colocadas em células de quartzo.

- Na reacção de síntese, cuja evolução foi acompanhada por cromatografia em camada fina (TLC), foram utilizadas placas de sílica 60

F₂₅₄, em suporte de alumínio, com detecção para UV-Vis, fornecida pela Merck.

- O composto foi purificado por cromatografia em coluna de sílica 60A (220-440 mesh), fornecida pela Merck ou Fluka.

- Espectroscopia de Absorção Molecular:

Todos os espectros de UV-Vis foram obtidos com o instrumento, UV-Vis SPECTROPHOTOMETER JASCO V-530.

- Estudos fotofísicos:

A eficiência quântica da porfirina sintetizada, meso-tetracínamil porfirina (H₂TCP) foi avaliada utilizando como padrão uma amostra da meso-tetrafenil porfirina (H₂TPP).

As amostras foram excitadas no comprimento de onda, 416 nm (Soret), com potências diferentes.

Fez-se variar a potência do laser modificando a corrente da fonte, aguardando a estabilização da cavidade, antes de obter cada espectro. Este procedimento é para garantir que não há alteração na forma de linha do espectro (largura da banda, posição dos picos, razão entre os picos, e outros) devido a flutuações ocorridas na fonte de excitação. [11]

Neste estudo, como a H₂TCP tem como solvente o diclorometano, o seu índice de refração tem o valor 1,4242 e a H₂TPP

como o solvente é o tolueno, tem um índice de refração diferente cujo valor é 1,496.

Partindo do princípio de que são processos de absorção de um único fóton, e utilizando concentrações que excluem, a formação de agregados, nem efeitos de reabsorção, assim a área do espectro de emissão será proporcional à potência de luz, que excita a amostra.

Na caracterização fotofísica das porfirinas, o tolueno foi o solvente utilizado para a porfirina H₂TTP, e o diclorometano (DCM), o solvente para a porfirina (H₂TCP). O espectro de absorção, no estado fundamental e o espectro de fluorescência foram registados à temperatura ambiente, com um Espectrofluorímetro Shimadzu UV-2100 e Espectrofluorímetro Horiba-Jobin – Yvon -SPEX Fluorolog 3-22, respectivamente.

O comprimento de onda utilizado no cálculo da energia do estado singuleto foi o da Banda Soret, (416 nm).

A emissão do oxigénio singuleto, à temperatura ambiente foi detectado utilizando para o efeito, um fotomultiplicador Hamamatsu R5509-42 seguido de excitação de Nd : YAG laser numa solução aerada da porfirina sintetizada (H₂TCP), em diclorometano. [21]

- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear:

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), baseia-se no facto no facto de que transições podem ser induzidas entre

níveis energéticos de spin magnético de determinados núcleos atômicos, num campo magnético.

Deste modo, a principal aplicação de RMN em química está baseada no facto, de que a frequência de transição medida no espectro RMN, de um núcleo atômico, num ambiente químico ou estrutural constitui uma prova bastante sensível, desse ambiente.

A distinção de linhas de ressonância individuais, para átomos ressonantes em localizações estruturalmente distintas, define então um espectro de RMN de alta resolução.

O Espectro de RMN¹H foi obtido em solução de clorofórmio deuterado (CDCl₃), utilizando um Espectrómetro Bruker Avance III de 400MHz, equipado com uma sonda BBFO de 5 mm para estudos de ¹H.

O Clorofórmio deuterado, CDCl₃ tem um sinal a $\delta = 7.26$ ppm, o qual é utilizado para fazer a calibração da escala, relativa ao desvio químico.

4.2. Solventes e Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram de grau comercial ou analítico (Merck, Acros Organic, Fluka, Aldrich, Carlo Ebra e Panreac), utilizados sem qualquer tratamento prévio ou tratados sempre que necessário. Em todos os procedimentos experimentais, foi utilizado água destilada.

O diclorometano para os estudos fotofísicos foi passado por K₂CO₃ sólido, para remover vestígios de HCl.

4.3. Síntese da Meso-Tetracinamil Porfirina

A mistura de cinamaldeído (3 mL, 0,0238 mol) e ácido propiônico (300 mL), água destilada (12 mL), piridina (1 mL), foi adicionado pirrol (destilado) (4,2 mL, 0,0605 mol), gota a gota, durante 15 min.

Depois, a mistura foi aquecida com refluxo e agitação magnética à temperatura de 140 °C (banho de parafina) durante 30 minutos. [4, 7-9]

Depois foi adicionado cinamaldeído (1,2 mL, 0,0095 mol) e o aquecimento foi prolongado por mais 2 horas, com refluxo e agitação magnética.

A reacção foi monitorizada por TLC (Sílica / diclorometano) e Espectroscopia UV-Vis, e o final da reacção foi registado, após 150 minutos.

Depois a mistura da reacção foi arrefecida lentamente até à temperatura ambiente. O resultado foi posteriormente filtrado com sucção com funil G3 e o líquido sobrenadante foi colocado num balão de separação ao qual foi adicionado diclorometano (DCM).

A mistura foi sujeita a lavagens (5x) utilizando para o efeito, uma solução de hidróxido de sódio a 10% e depois água destilada, para remover o ácido propiônico.

A fase orgânica ficou assim isolada, foi seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), para remover a água e depois a amostra foi concentrada por evaporação num evaporador rotativo.

A purificação da amostra foi realizada por cromatografia em coluna de sílica (3x) utilizando como eluentes, o diclorometano (DCM) e o etanol (EtOH), tendo-se obtido um sólido com cor escura.

Posteriormente, foi determinado o rendimento da reação de síntese que variou entre os 3 e 5% nos diversos ensaios realizados.

A porfirina sintetizada meso-tetracinaamil porfirina, (H₂TCP) foi ainda protonada, utilizando-se ácido clorídrico concentrado, HCl e depois caracterizada por cromatografia de camada fina (TLC) e espectroscopia UV-Vis.

4.4. Síntese do Cloreto de Meso-Tetrafenil Porfirina de Ferro (III)

A H₂TPP foi submetida ao processo de metalação, utilizando para o efeito FeCl₃.6H₂O, como sal metálico e DMF como solvente, com refluxo e temperatura de 100 °C. (Figura 4.2.) [38,39,40]

À H₂TPP (sólido de cor púrpura) (50 mg, 0,0001 mol), foi adicionado DMF (10 mL) como solvente.

Posteriormente, foi adicionado então cloreto de ferro (III) hexahidratado, FeCl₃.6H₂O em excesso, (2,1 g, 0,1 mol).

A mistura foi aquecida com refluxo e agitação magnética à temperatura de 100 °C (banho de água). [4, 7-9]

A reação foi monitorizada por cromatografia de camada fina TLC e espectroscopia UV-Vis, (Tabela 2.1.) e o final da reação, ocorreu após 5 horas.

Depois, foi desligado o aquecimento e o crude foi arrefecido lentamente até à temperatura ambiente.

A dimetilformamida (DMF) foi então evaporado em atmosfera de azoto (N₂) com banho de água e à temperatura de 60 °C . O produto

obtido foi então dissolvido em diclorometano (DCM), colocado num balão de separação.

A mistura foi sujeita a várias lavagens (3x) utilizando para o efeito, uma solução de hidrogenocarbonato de sódio NaHCO_3 concentrada e depois água destilada para neutralizar ou tornar básica a solução, para que esta não sofresse desmetalção.

A fase orgânica ficou assim isolada, foi seca com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) e filtrada com sucção, tendo sido em seguida concentrada.

A metaloporfirina sintetizada foi purificada por Cromatografia em Coluna de Sílica (fase estacionária) (2x) utilizando como eluentes, o diclorometano (DCM) e o etanol (EtOH) (fase móvel).

No eluído correspondente à banda verde da Coluna Cromatográfica, da metaloporfirina foram observados pequenos cristais brilhantes, com um rendimento de 30%.

Capítulo 5

BIBLIOGRAFIA

- [1] Grätzel, M., Smestad, P. G., *Demonstrating Electron Transfer and : A Natural Dye – Sensitized Nanocrystalline Energy Converter*, J. of Chem. Educ., V. 75, n.6, **1998**.
- [2] Ameri, T. et al., *Organic Tandem Solar Cells: A review*, Energy Environ. **2009**, 2, 347-363.
- [3] Juzenas, P. et al., *Quantum Dots and Nanoparticles for Photodynamic and Radiation Therapies of Câncer*, Advance Drugs Delivery, V.60, 15, **2008**, 1600-1614.
- [4] Rothemund, P., J. Am. Chem. Soc., **1935**, 57, 2010.
- [5] Smith, K., *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Kevin Smith (ed.), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1975**.
- [6] Milgrom, L.R., *The Couloours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyryns and Related Compounds*, Oxford University Press Inc: New York, **1997**.
- [7] Rothemund, P., J. Am. Chem. Soc., **1939**, 61, 2912.
- [8] Rothemund, P., Menotti, A., J. Am. Chem. Soc., **1941**, 63, 26.
- [9] Adler, F. L. et al., *J Hetrocyclic Chemistry*, **1968**, 5, 669.
- [10] Berlman, I. B., *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press (Ed.), **1971**.
- [11] Sampaio, R. N. et al. “*Estudo de Propriedades Fotofísicas de Porfirinas Tetrarutenadas*”, Seminário de Iniciação Científica, 2008.

- [12] Sergeeva, N. N. et al., *Synthesis of Stannyl Porphyrins and Porphyrin Dimers via Stille Coupling and Fluorescence Properties and their ^{119}Sn NMR*, J. Org. Chem., **2009**, 74, 7140-7147.
- [13] Locos, O. B. et al., *The Heck Reaction for Porphyrin functionalisation: synthesis of Meso-Alkenyl monoporphyrins and Palladium – Catalysed formation of unprecedented Meso- β Ethene- linked Diporphyrins*, Org. Biomol. Chem., **2006**, 4, 902-916.
- [14] Arnold, D. P. et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **1978**, 366-370.
- [15] Hamann, T. W. et al., *Advancing beyond Current Generation Dye-Sensitized Solar Cells*, Energy Environ. Sci., **2008**, 1, 66-78.
- [16] Persson, P. et al., J. Phys. Chem. B, **2005**, 109, 11918-11924.
- [17] Snook, J. et al., Org. Electron., **2005**, 6, 55-64.
- [18] Gottlieb, H.E. et al., *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*, J. Org. Chem., **1997**, 62, 7512-7515.
- [19] Murov, S. L. et al., *Handbook of Photochemistry*, 2nd. Edn. Marcel Dekker, Inc., New York, **1993**.
- [20] Falk, J.E., *Porphyryns and Metalloporphyryns: their general, physical and coordination chemistry, and laboratory methods*, V.2, 1^a Edição Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1964**, 3-94.
- [21] Silva, P. et al., *A New Nonconjugated Naphtalene Derivate of Meso-Tetra-(3- hydroxy)-Phenyl-Porphyrin as a Potential Sensitizer for Photodynamic Therapy*, Photochemistry and Photobiology, **2010**.
- [22] Silva, P. et al., *A New Nonconjugate Naphtalene Derivate of Meso- Tetra-(3- hydrxy) – Phenyl – Porphyrin as a Potential Sensitizer for Photodynamic Therapy*, Photochemistry and Photobiology, 20, **2010**.

- [23] Zakavi, S. et al., *Meso-tetracinnamylporphyrin: Synthesis, characterization and the catalytic activity of its Mn (III) complex in olefin epoxidation with tetra-n-butylammonium hydrogen monopersulfate*, Science Direct- Polyhedron, **2010**.
- [24] Elschenbroich, *Organometallics*, (3rdedn.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**, p. 403.
- [25] (a) Evans, D. R. et al., J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121, 8466.
(b) Sun, D. et al. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 6604.
- [26] Imahori, H. et al., J. Phys. Chem. A., **2001**, 105, 1750.
- [27] Guilbault, G., *Practical Fluorescence Theory, Methods and Techniques*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1973**.
- [28] Dehghani, H. et al., *Molecular Interaction between Free Base Meso-Tetraarylporphyrins and o-Chloranil*, J. Heterocyclic. Chem.,46, 610, **2009**.
- [29] Fleischer, E. B., et al., *Thermodynamic and kinetic Properties of an Iron-Porphyrin System*, J. Am. Chem. Soc., **1971**.
- [30] Farrand, R. et al., *Org. Synth.*, Coll. 7, **1990**, p.302.
- [31] Feraly –El, F. S. et al., J. Nat. Prod. 43 **1980**, p. 407.
- [32] Murov, S. L. et al., *Handbook of Photochemistry*, 2nd. Edn. Marcel Dekker, INC., New York,**1993**.
- [33] Charlesworth, P., et al. *Photophysical Studies of Substituted Porphyrins*, J.Chem. Soc. Faraday Trans. 90,1073-1076, **1994**.
- [34] Bonnett, R. et al., *Photophysical Properties of 5,10,15,20- Tetrakis (m-hidroxyphenyl) clorin(m-THPC) e of 5,10,15,20- Tetrakis (m-hidroxyphenyl) bacteriochlorin (m-THPBC): A Comparative Study*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 325-328, **1999**.
- [35] Falk, J. E., *Comprehensive Biochemistry*, V. IX, M. Florkin e E. H. Stotz (eds.), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1963**, p.3.

- [36] La Scelles, J., *Tetrapyrrole Biosynthesis and its Regulation*, W. A. Benjamin, Inc., New York, **1964**.
- [37] Phillips, J. N., *Comprehensive Biochemistry*, V. IX, M. Forkin e E.H. Stotz (eds.), Elsevier Publishing Company, **1963**, p.34.
- [38] Longo, A. D. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 2443.
- [39] Tominaga, T. T. et al., *J. Aggregation Phenomena in the Complexes of Iron Tetraphenyl Porphyrin*, *J. Inorg. Biochem.*, 65, 235 – 244, **1997**.
- [40] Leroux, F., e tal., *J. Sol. Stat. Chem.*, 177, **2004**, 245.
- [41] Hagfeldt, A. et al., *M. Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33,269.
- [42] Jørgensen, M. et al., *Stability/Degration of Polymer Sollar Cells*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92, **2008**, 686-714.
- [43] Grätzel, M. *Nature* **2001**, 414, 338.
- [44] Josephen, L. B. et al., *Brit. J.Pharmacol.*, **2003**, 154, 1.
- [45] Bonett, R., *Chemical Aspects of Photodynamic Terapy*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2001**.
- [46] Via, D. L. et al., *Curr. Med. Chem.*, **2001**, 8, 1405.
- [47] Allison, R. R. et al., *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, **2004**, 1, 27.